

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-145303

⑬ Int.Cl.⁴

C 01 B 3/50
B 01 D 53/22

識別記号

庁内整理番号

8518-4G
A-7824-4D
G-7824-4D

⑭ 公開 平成1年(1989)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水素の精製方法

⑯ 特 願 昭62-300091

⑰ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑱ 発 明 者 箭 原 繁 雄 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社
平塚工場内

⑲ 発 明 者 大 塚 健 二 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社
平塚工場内

⑳ 発 明 者 高 橋 浩 神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオニクス株式会社
平塚工場内

㉑ 出 願 人 日本バイオニクス株式 東京都港区西新橋1丁目1番3号(東京桜田ビル8階)
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1 発明の名称

水素の精製方法

2 特許請求の範囲

パラジウム合金膜を透過膜とする水素透過セルの入口から不純ガスを含有する水素を導入し、該透過膜を透過させて水素中に含有される不純ガスを除去し透過セルの出口から精製水素を供給する水素の精製方法において、精製水素の供給が中断されたときの供給の再開時に、セルの内部から脱離し、透過膜の二次側に蓄積した不純ガスをパラジウム合金膜を透過した精製水素でバースして除去した後、精製水素の供給を開始することを特徴とする水素の精製方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度水素の精製方法および装置に関するものであり、さらに詳細にはパラジウム合金膜を透過させることによって水素を超高純

度に精製することによって常に高純度の水素を供給しうる水素の精製方法に関するものである。

半導体製造プロセスなどにおいては高純度の水素が多量に使用されるが、近年高度集積化の急速な進展にともない水素の純度も超高純度であることが要求されている。

(従来の技術)

パラジウムおよびパラジウム合金が水素ガスだけを選択的に透過することは知られており、この特性を利用して高純度水素を得るためにパラジウム合金透過膜を用いた水素精製装置が使用されている。このような水素精製装置は例えばパラジウム合金水素透過セル、ガスグレー、配管、継手およびバルブなどから構成されている。水素透過セルは例えば一端が封じられた複数本のパラジウム合金細管が開口端で管板に固定されてセル内に収納され、このパラジウム合金および管板によってセル内が二つの空間に仕切られ、パラジウム合金細管の外側が一次側、内側が二次側とされたものである。パラジウム

合金細管の内部には一次側と二次側との差圧に耐えることができ、かつ、透過した水素の流路空間を保つために必要に応じスプリングが挿入されている。

水素ガスの精製時には水素透過セルを300～500℃に加熱しながら、原料ガスが加圧状態でセルの一次側へ導入され、水素ガスのみがパラジウム合金細管の外側（一次側）から内側（二次側）へと選択的に透過され、コイルスプリングの流路空間およびセルの二次側空間を経由してセルの精製ガスの出口に達し、供給ラインを経て精製水素の使用プロセスなどに供給される。

パラジウム合金細管は充分に脱ガス処理された純度の高いパラジウム合金膜を使用することにより、ヘリウムリークテストで 1×10^{-10} atm/cm secに合格するものが得られ不純物の漏れは全くなり、透過時点における水素ガスの純度は実質的に100%であるとされている。
〔発明が解決しようとする問題点〕

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはパラジウム合金膜を用いた水素透過セルから半導体製造プロセスなどに常に超高純度の精製水素を供給するべく鋭意研究を重ねた結果、セルを構成するステンレス材などに含有される炭素系物質が高圧下において水素との相互作用などにより炭素含有ガスとして表面から徐々に脱離することおよびその速度が精製水素の流量には関係はなく、ほぼ一定であるという新たな知見から精製水素の供給が中断したときの供給の再開時には二次側に蓄積したこれらの不純ガスをセルを透過してくる精製水素でバージすることによって当初から常に超高純度の水素を供給しうることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

パラジウム合金膜を透過膜とする水素透過セルの入口から不純ガスを含有する水素を導入し、該透過膜を透過させて水素中に含有される不純ガスを除去し透過セルの出口から精製水素を供給

このようなパラジウム合金膜を使用した水素透過セルでは透過するのは水素のみであることから、パラジウム合金膜を透過した時点では水素の純度は100%とみることができる。

しかしながら、このような純水素が得られても、セルの二次側出口において僅かではあるが純度低下が見られる。最近に至りセルを構成する金属材料の表面に存在する微細な穴、クラックなどに滞留し、通常の掃気によって除去できない不純ガスが逐次精製水素中に混入し、純度低下を生ずることが原因の一つとして判明し、このような穴、クラックなどをなくするため内面を精密に研磨することが試みられている。しかしながらこのような手段を用いてもなお、しばしば純度低下が見られ、このためサブミクロン級の半導体製造プロセスなどにおける技術の高度化に対処できないという問題点があり、また、精製水素は分析のゼロガスなどにも用いられるが、高精度化が要求される分析の信頼性にも限界が生ずるという問題点もあった。

給する水素の精製方法において、精製水素の供給が中断された後の供給再開時に、セルの内部から脱離し、透過膜の二次側に蓄積した不純ガスをパラジウム合金膜を透過した精製水素でバージして除去した後、精製水素の供給を開始することを特徴とする水素の精製方法である。

本発明は半導体プロセスなど水素の使用プロセスへの精製水素の供給に対し、使用プロセス側の条件などによって一時的に供給が中断される場合があっても供給の再開当初から常に安定して超高純度の水素を供給するための水素の精製方法である。

本発明を、図面によって具体的に説明する。
第1図は水素透過セルの縦断面概略図およびこれに接続された配管のフローシートである。

第1図において原料水素の入口1、精製水素の出口2およびブリード口3を有するステンレス製の円筒状のセル4内に一端が封じられ、内部にコイルスプリング5が挿入された複数本のパラジウム合金細管6、…、6がその開口端で

管板7にそれぞれ固定されて収納され、このパラジウム合金細管6、…、6および管板7によってセルの内部が二つの空間に仕切られ、パラジウム合金細管6、…、6の外側が一次側、内側が二次側とされた水素透過セルとされている。セル4の入口1は原料水素の導入管8と、出口2は弁9を有する精製水素供給用の主管10と、ブリード口3は弁11を有するブリード管12とそれぞれ接続されている。さらに主管10の弁9とセル4の出口2との間とブリード管12の弁11の下流側とはバージ用の側管13によって接続され、側管13には弁14が設けられている。水素の精製はセル4を300～500℃に加熱しながら原料水素を加圧状態でセル4の一次側に導入することによっておこなわれる。

導入管8から入口1を経てセル4の一次側に入った原料水素はパラジウム合金細管6、…、6の外側（一次側）から内側（二次側）へと透過され、精製水素として出口2から主管10を経て半導体製造プロセスなどの水素使用プロセ

出される。次いで弁14を閉じ主管10の弁が開かれることにより、再開当初から高純度ガスが供給される。

本発明においてパラジウム合金の水素透過膜はセル内空間を一次側および二次側空間に仕切ることができるものであればその形状には特に制限はないが、例えば第1図に示されたような細管状のもの他、平板状、波板状およびベローズ状のものなどが挙げられ、必要に応じてこれらはスプリングおよび支持体などとともに使用される。セルの二次側の不純ガスを精製水素によってバージするための側管は精製水素供給用の主管から分岐して設けられるが、その他端は第1図で示されたようにブリード管に接続されてもよく、接続せずに安全な場所に導いたうえ開放状態とされてもよいが、精製装置全体をコンパクトにまとめる見地からはブリード管に接続されることが好ましい。

本発明において精製水素の供給を中断した後の供給の再開時にセルの二次側に蓄積した不純

スに供給される。この間セル4の一次側にはパラジウム合金細管6、…、6を透過しない原料水素中の不純ガスが蓄積してくるが、ブリード管12の弁11を操作してガスの一部を随時ブリードすることにより、一次側の水素ガス濃度は定常に保たれる。水素透過セルの精製能力に応じた流量で精製水素が主管10を経て水素使用プロセスに供給されているときには側管13の弁14は閉じられており、精製水素のバージはおこなわれない。本発明においては水素使用プロセスにおける運転状況などによって、弁9が閉じられ、セル4内の水素が加熱されたまゝの状態では供給が所定の時間中断されたときの供給の再開時にはセルの内壁から脱離し、蓄積した不純ガスの精製水素によるバージがおこなわれる。このときには、主管10の弁9が閉じられた状態で側管13の弁14を開くことによりセルの二次側に蓄積した炭素含有ガスなどの不純ガスはパラジウム合金細管6、…、6を透過してくる精製水素によってバージされ系外に排

ガスの精製水素によるバージがおこなわれる。バージに要する精製水素の量は水素透過セルの形態、大きさ、材質および運転条件によって異なり、一概に特定はできないが、例えば使用される精製装置における精製能力に対するバージ流量の割合(%)とバージ時間とで定めることができる。パラジウム合金膜を用いた水素精製装置の精製能力は通常は水素透過セルの一次側圧力を9.8 kg/cmG、二次側圧力を0.03 kg/cmGとしたときの単位時間当りの水素の透過量(Nℓ/h)として表されることが多い。

このような精製能力を基準とした場合には、前記供給再開前のバージ量は、標準精製能力の1～100%の流量で10～0.5分程、好ましくは25～100%の流量で5～0.5分程度とされる。

不純ガスのバージは手動によるバルブ操作によっても可能であるが、流量計、調節弁およびシーケンサーなどを組合せて使用することによって、バージ操作および供給の再開を自動的に

おこなうこともできる。この場合には例えば第1図における主管の弁を自動開閉弁、側管の弁を流量調節弁とし、それぞれをシーケンサーに接続し、シーケンサーでバージの開始、終了および供給の再開を時間設定することによって自動操作が可能となる。

〔発明の効果〕

本発明によって使用プロセスへの精製水素の供給がしばしば中断される条件下においても中断後の供給再開当初から高純度の精製水素の供給が可能となり、半導体製造プロセスなどに常に超高純度での精製水素の供給が可能となった。

〔実施例〕

実施例 1

第1図に示されたと同様な構成で金、銀を含むパラジウム合金からなる外径1.6mm、厚さ0.08mm、長さ330mmで内部にステンレス製のスプリングが挿入された細管56本が用いられた標準精製能力(一次側圧力9.8K_g/cm²G、二次側圧力0.03K_g/cm²Gとしたと

きの水素の透過量)が1.200N_l/hの水素精製装置を用いた。320℃で、セルの一次側に純度99.95%の原料水素を圧力9.8K_g/cm²Gで導入し二次側主管から精製水素を600N_l/hで供給運転中の装置の主管の弁を閉じ、供給を中断した。この状態で1時間保持した後、供給の再開に際し、精製水素をバージ用の側管弁を用いて600N_l/hで1分間放出した。バージ用側管の弁を閉じるとともに主管の弁を開き主管を経て600N_l/hで精製水素の供給を再開し、同時に精製水素中の不純ガスを水素炭イオン化検出器付全炭素水素分析計を用いて測定したところ供給開始当初から不純ガスは全く検出されなかった。(1ppb以下)。

比較例 1

実施例1と同様にして加熱、加圧状態で1時間保持した後、バージを全くおこなわずに600N_l/hで供給を再開すると同時に不純ガスの濃度を測定したところ、不純ガス濃度は一時的

に55ppbに達した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は水素透過セルの縦断面概図および配管のフローシートである。

図面の各番号は以下の通りである。

- | | | |
|-------------|---------|---------|
| 1 入口 | 2 出口 | 3 ブリードロ |
| 4 セル | 5 スプリング | |
| 6 パラジウム合金細管 | 8 導入管 | |
| 9 および 11 弁 | 10 主管 | |
| 12 ブリード管 | 13 側管 | |
| 14 弁 | | |

特許出願人 日本バイオニクス株式会社

代表者 山崎良一

代理人 弁理士 小堀貞文

第1図

